

1/1 WPAT - ©Derwent

AN - 1995-037073 [06]

XA - C1995-016655

TI - Reducing agents for vat dyeing cellulose-contg. textiles - comprising complexes of iron-II salts with aliphatic hydroxy cpds. contg. at least two coordinatable hydroxyl gps., pref. e.g. gluconic acid

DC - A60 E12 F06

PA - (BADI) BASF AG

IN - KRUEGER R; RUETTIGER W; SCHMITT M

NP - 1

NC - 1

PN - DE4320867 A1 19950105 DW1995-06 D06P-001/22 3p *
AP: 1993DE-4320867 19930624

PR - 1993DE-4320867 19930624

IC - D06P-001/22 D06P-001/30 D06P-001/653 D06P-003/60 D06P-005/20

AB - DE4320867 A

Dyeing cellulose-contg. textiles with vat dyes or sulphide dyes comprises using Fe(II) cpds. (I) as reducing agents, followed by electrochemical redn. of the oxidised (I). (I) are complexes of Fe(II) salts with aliphatic hydroxy cpd. (II) contg. at least two coordinatable OH gps..

USE - Used for dyeing cotton-contg. textiles with vat dyes or sulphide dyes, esp. indigo.

ADVANTAGE - Enables vat dyeing without the disadvantages associated with prior-art reducing agents, i.e. over-redn. with Na dithionite, polluted effluent with dithionite and with Fe(II)-triethanolamine complexes. Only small amts. of (I) are required, and the complexing agents (II) are biodegradable. (Dwg.0/0)

MC - CPI: A08-E03 A12-S05N E05-L02A F03-F03 F03-F23 F03-F24

UP - 1995-06

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschutz**

(10) **DE 43 20 867 A 1**

(51) Int. Cl. 6:

D 06 P 1/22

D 06 P 1/30

D 06 P 3/60

D 06 P 5/20

D 06 P 1/653

// C09B 7/00

(21) Aktenzeichen: P 43 20 867.3

(22) Anmeldetag: 24. 6. 93

(23) Offenlegungstag: 5. 1. 95

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Rüttiger, Wilhelm, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Schmitt, Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Krüger,
Rudolf, Dr., 67273 Weisenheim, DE

(54) Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen

(57) Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen unter Verwendung von Eisen(II)verbindungen als Reduktionsmittel und elektrochemischer Reduktion des beim Färben oxidierten Reduktionsmittels, indem man als Eisen(II)verbindung Eisen(II)komplexsalze mit aliphatischen Hydroxyverbindungen, die mindestens zwei koordinationsfähige Hydroxylgruppen enthalten, als Komplexbildner verwendet.

DE 43 20 867 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 94 408 061/148

4/39

Beschreib

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen unter Verwendung von Eisen(II)verbindungen als Reduktionsmittel und elektrochemischer Reduktion des beim Färben oxidierten Reduktionsmittels.

Das Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Küpenfarbstoffen ist allgemein bekannt. Um dem wasserlöslichen Küpenfarbstoff die erforderliche Substantivität zu verleihen, d. h. um ihn auf dem Textilmaterial zu fixieren, muß er zunächst durch Reduktion in seine hochsubstantive wasserlösliche Leukoform überführt und dann durch Oxidation wieder zum Farbstoffpigment entwickelt werden.

Üblicherweise wird beim Färben von Stückware nach dem kontinuierlichen Zweibad-Verfahren gearbeitet, bei dem in einem ersten wäßrigen Bad der Farbstoff und in einem zweiten wäßrig-alkalischen Bad das Reduktionsmittel appliziert wird. Auf diese Weise kann der Farbstoff nicht vor dem Aufbringen auf die Faser mit dem Reduktionsmittel reagieren, und eine ungleichmäßige Färbung des Textilmaterials (unkontrollierter Endenablauf) wird verhindert. Je nachdem, ob dabei nach dem Aufbringen des Farbstoffs eine Zwischentrocknung erfolgt oder nicht, spricht man vom sog. Padsteam-Verfahren oder Naß-Dampf-Verfahren.

Insbesondere zum Färben von Garnen wird jedoch auch nach dem diskontinuierlichen Einbad-Verfahren gearbeitet, bei dem der Farbstoff in Gegenwart des Reduktionsmittels auf die Faser aufgebracht wird.

Gängiges Reduktionsmittel bei der Küpenfärberei ist Natriumdithionit (Hydrosulfit). Bei seiner Anwendung kommt es jedoch insbesondere bei empfindlicheren Küpenfarbstoffen infolge von Überreduktion häufig zu ungewünschten Farbumschlägen. Ein weiterer großer Nachteil besteht in der Belastung des Abwassers durch die gebildeten Sulfit- und Sulfationen.

Zur Lösung dieses Problems wurde nach Alternativen für das Reduktionsmittel gesucht, und modifizierte Färbeverfahren wurden vorgeschlagen. So ist aus der WO-A-90/15182 ein Verfahren zum Färben mit Indigo bekannt, bei dem die Farbstoffreduktion elektrochemisch unter Verwendung von Eisen(II)komplexsalzen mit Triethanolamin als Reduktionsmittel vorgenommen wird. Das Reduktionsmittel wirkt dabei als Mediator, d. h. es ist ein reversibles Redoxsystem, das den Farbstoff reduziert, dabei oxidiert wird, an der Kathode wieder reduziert wird und erneut zur Farbstoffreduktion zur Verfügung steht. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch nicht zuletzt, daß das Abwasser infolge des im Überschuß eingesetzten Triethanolamins (das Molverhältnis Eisen zu Triethanolamin liegt bei ca. 1 : 8) sowohl durch Sauerstoff verbrauchende Substanz als auch durch Stickstoff belastet wird.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Färbeverfahren zu entwickeln, welches die genannten Nachteile nicht aufweist und nach dem Cellulosemateri- al in ökologisch vorteilhafter Weise gefärbt werden kann.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen unter Verwendung von Eisen(II)verbindungen als Reduktionsmittel und elektrochemischer Reduktion des beim Färben oxidierten Reduktionsmittels gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Eisen(II)verbindungen Ei-

sen(II)komplexsalze mit aliphatischen Hydroxyverbindungen, die mindestens zwei koordinationsfähige Hydroxylgruppen enthalten, als Komplexbildner verwendet.

Außerdem können die als Komplexbildner geeigneten Hydroxyverbindungen bis zu zwei Aldehyd-, Keto- und/oder Carboxylgruppen aufweisen. Dabei sind solche Verbindungen, die sich von Zuckern ableiten, besonders bevorzugt.

Als Beispiele für die einzelnen Gruppen seien genannt:

- Di- oder Polyalkohole wie Ethyenglykol, Diethylenglykol, Pentaerythrit, 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan, vor allem Zuckeralkohole wie Glycerin, Erythrit, Hexite wie Mannit, Dulcit, Sorbit und Galactid;
- Di- oder Polyhydroxyaldehyde wie Glycerinaldehyd, Trioseredukton, vor allem Zucker (Aldosen) wie Mannose, Galactose und Glucose;
- Di- oder Polyhydroxyketone wie vor allem Zucker (Ketosen) wie Fructose;
- Di- und Polysaccharide wie Saccharose, Maltose, Lactose, Cellulose und Melasse;
- Di- oder Polyhydroxymonocarbonsäuren wie Glycerinsäure, vor allem von Zuckern abgeleitete Säuren wie Gluconsäure, Glucoheptosäure, Galactonsäure und Ascorbinsäure;
- Di- oder Polyhydroxydicarbonsäuren wie Äpfelsäure, vor allem Zuckersäuren wie Glucarsäure, Mannarsäure und Galactarsäure.

Ganz besonders bevorzugt sind die von Zuckern abgeleiteten Monocarbonsäuren sowie deren Ester, Lactone und Salze.

Es kann auch von Vorteil sein, Mischungen der genannten Komplexbildner einzusetzen.

Die Eisen(II)komplexsalze können durch Mischen wäßriger Lösungen von Eisen(II)salzen, insbesondere von Eisen(II)chlorid, auch Eisen(II)sulfat oder Eisen(II)acetat, mit dem ebenfalls in Wasser gelösten Komplexbildner (oder dessen Salz) zunächst separat hergestellt und dann der Reduktionsflotte in Form der Herstellungsmischung zugesetzt werden. Um die Salzfracht der Flotten zu erniedrigen, kann auch frisch gefälltes Eisen(II)hydroxid eingesetzt werden, das durch Zugabe des Komplexbildners wieder gelöst wird. Von Vorteil ist, daß die Komplexe als wäßrige Lösung oder Paste lagerfähig sind.

Die Eisen(II)komplexsalze können aber auch *in situ*, d. h. erst in der Reduktionsflotte, durch Mischen der Komponenten hergestellt werden. In diesem Fall wird das Alkali der Flotte vorzugsweise erst nach der Komplexbildung zugesetzt.

Weiterhin ist es auch möglich, ein lösliches Eisen(II)salz einzusetzen und das Eisen(II)komplexsalz erst im Färbebad durch elektrochemische Reduktion herzustellen.

Eisen(II)verbindung und Komplexbildner werden üblicherweise in einem Molverhältnis von 1 : 7 bis 1 : 0,5, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 0,5, besonders bevorzugt 1 : 2,5 bis 1 : 0,5 und ganz besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 0,5 eingesetzt.

Es war nicht zu erwarten, daß insbesondere bei Verwendung der von Zuckern abgeleiteten Monocarbonsäuren auch unterstöchiometrische Mengen Komplexbildner ausreichen, um das Eisen(II) und auch das beim Färben gebildete Eisen(III) in Lösung zu halten und die Bildung eines Eisenhydroxidniederschlags in der stark

alkalischen Färbeflotte (pH-Wert ≥ 11) zu verhindern. Überraschenderweise scheint sogar die elektrochemische Ausbeute in Richtung auf einen Unterschluß an Komplexbildner zuzunehmen.

Die zur Farbstoffreduktion erforderliche Menge Eisen(II)komplexsalz beträgt in der Regel 0,2 bis 6,0 g, vorzugsweise 0,4 bis 2,0 g (jeweils berechnet als Eisen) pro 1 Färbebad. Das Eisen(II)komplexsalz kann gegenüber dem Farbstoff in stöchiometrischem Unterschluß eingesetzt werden, da durch die elektrochemische Reduktion immer wieder Reduktionsmittel regeneriert wird.

Ein weiterer Reduktionsmittelverbrauch ergibt sich durch den Luftkontakt an der Oberfläche des Färbebades bzw. in den Luftgängen, wobei sowohl der reduzierte Farbstoff als auch das Reduktionsmittel selbst oxidiert werden. Auch dieser Anteil wird elektrochemisch regeneriert.

Die Färbung wird wie üblich im alkalischen Milieu durchgeführt. In der Regel werden pro g Komplexbildner mindestens 1 bis 10, bevorzugt mindestens 3 bis 5 ml Natronlauge 38° Bé zugegeben.

Im allgemeinen wird die Leitfähigkeit der Färbeflotte daher ausreichend sein. Falls erforderlich, kann jedoch auch Leitsalz zugesetzt werden.

Die elektrochemische Reduktion des erfindungsgemäßen Mediators kann sowohl im Färbebad als auch extern erfolgen, d. h. die Elektroden können im Färbebad selbst oder vorzugsweise in einer Durchflußelektrolysezelle im Umwälzpumpenkreislauf angeordnet sein.

Eine solche Elektrolysezelle kann aus mehreren Teilzellen bestehen, wobei jeweils die Kathoden- oder Anodenräume durch ein Diaphragma getrennt sind und die Elektroden monopolar oder in Reihe geschaltet sind.

Die eingesetzten Elektroden können aus den gängigen Materialien wie Edelstahl, Titan, Blei und bevorzugt Kupfer bestehen.

Das Elektrodenpotential wird so hoch eingestellt, daß die Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode vermieden wird, die Regeneration des Mediatorsystems aber gewährleistet wird, wobei die Elektronentransferüberspannungen zu berücksichtigen sind.

Das Redoxpotential der erfindungsgemäßen Mediatorsysteme liegt in der Regel bei ca. -600 mV bis -1000 mV, d. h. kathodischer als das zur Reduktion von Küpenfarbstoffen, insbesondere Indigo, und Schwefelfarbstoffen erforderliche Potential.

Das Arbeitspotential kann vorteilhaft über eine Referenzelektrode kontrolliert und eingestellt werden. Bei der Verwendung von Kupferelektroden ist es nach oben auf ca. 1,1 V begrenzt. Üblicherweise wird man daher bei einem Potential von 600 bis 1100 mV arbeiten.

Die Fläche der Arbeitselektroden ist schließlich so zu wählen, daß bei maximaler Stromdichte und einem Arbeitspotential unterhalb des H₂-Entwicklungspotentials die Regenerierung des Reduktionsmittels gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße Färbeverfahren ist sowohl für kontinuierliches als auch für diskontinuierliches Färben geeignet.

Dabei kann an sich, wie allgemein für das Färben mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen üblich, vorgegangen werden. Auch die reduktive Fixierung des Farbstoffs auf dem Textilmaterial und die weitere Fertigstellung der Färbung kann wie üblich erfolgen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können cellulosehaltige Textilmaterialien in vorteilhafter Weise

mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen gefärbt werden. Die erhaltenen Färbungen entsprechen hinsichtlich Farbton, Farbtiefe, Brillanz und Echtheit vollkommen solchen Färbungen, die bei konventioneller Arbeitsweise mit Natriumdithionit (Hydrosulfit) erhalten werden. Von besonderem Vorteil ist, daß das Abwasser aufgrund der kleinen Einsatzmengen der erfindungsgemäßen Reduktionsmittel nur gering belastet wird. Zudem handelt es sich insbesondere bei den von Zuckern abgeleiteten Säuren wie Gluconsäure um biologisch leicht abbaubare Stoffe, und das schon im Färbeabwasser enthaltene Eisen wird in Kläranlagen ohnehin zur Fällung der Schwefelbestoffe zugesetzt.

Eine besonders bevorzugte Anwendung des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens besteht im Färben mit Indigo. Dabei ist es besonders günstig, von vornherein ganz oder teilweise vorreduzierten Indigo einzusetzen. Dieser kann leicht durch katalytische Hydrierung hergestellt werden und ist als alkalische Leukoindigolösung unerwartet stabil. Weitere Angaben hierzu finden sich in der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 15 873.0.

In diesem Fall muß nur die durch Luftkontakt während des Färbens oxidierte Menge Leukoindigo wieder reduziert werden, der Stromverbrauch, der apparative Aufwand, insbesondere die Elektrodenoberfläche, und der erforderliche Mediatorzusatz verringern sich dementsprechend.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen unter Verwendung von Eisen(II)verbindungen als Reduktionsmittel und elektrochemischer Reduktion des beim Färben oxidierten Reduktionsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als Eisen(II)verbindung Eisen(II)komplexsalze mit aliphatischen Hydroxyverbindungen, die mindestens zwei koordinationsfähige Hydroxylgruppen enthalten, als Komplexbildner verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner von Zuckern abgeleitete Monocarbonsäuren verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisen(II) und Komplexbildner in einem Molverhältnis von 1 : 7 bis 1 : 0,5 verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisen(II) und Komplexbildner in einem Molverhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 0,5 verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,2 bis 6 g Komplexbalsalz berechnet als Eisen, pro 1 Färbebad einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man es zum Färben mit Indigo verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man vorreduzierten Indigo einsetzt.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)